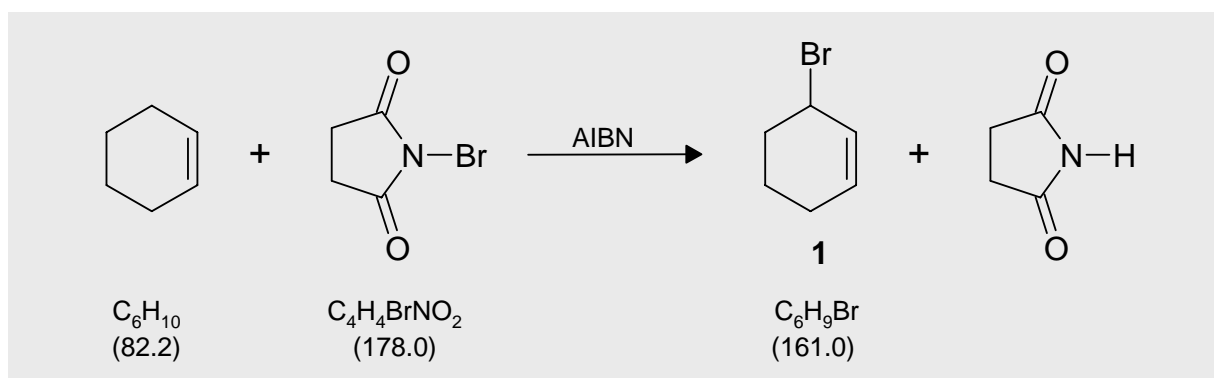


1.5.1 Allylsubstitution von Cyclohexen zu 3-Bromcyclohexen (1) mit *N*-Bromsuccinimid

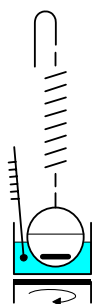


Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Cyclohexen
N-Bromsuccinimid
 Azoisobutyronitril
tert-Butylmethylether

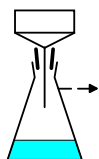
Sdp. 83° C, $d = 0.81$ g/ml.
 NBS, Schmp. 180–183 °C. **Reizt Augen, Atmungsorgane und Haut.**
 AIBN, Schmp. 102–103 °C (Zers.).
 Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Einhalsskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 0.40 mol (32.9 g, 40.6 ml) Cyclohexen und 0.10 mol (17.8 g) *N*-Bromsuccinimid ohne Lösungsmittel vorgelegt. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man eine Spatelspitze (30–40 mg) Azoisobutyronitril und erhitzt das Gemisch in einem Ölbad von 90–100 °C 2 h lang.



Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag¹ (→ **E**₁) über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit *tert*-Butylmethylether nachgewaschen. Überschüssiges Cyclohexen² und *tert*-Butylmethylether werden anschließend bei Normaldruck abdestilliert (→ **E**₂), der Rückstand wird bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Um den Vorlauf möglichst gering zu halten, destilliert man anfangs sehr langsam. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden (→ **E**₃).

Ausbeute an **1**: 65–70%, Sdp. 70–72 °C/27 hPa, $n_D^{20} = 1.539$.

¹ Woraus besteht der Niederschlag? Nachweis?

² Weshalb wird Cyclohexen im Überschuss eingesetzt?

Hinweise zur Entsorgung (E)

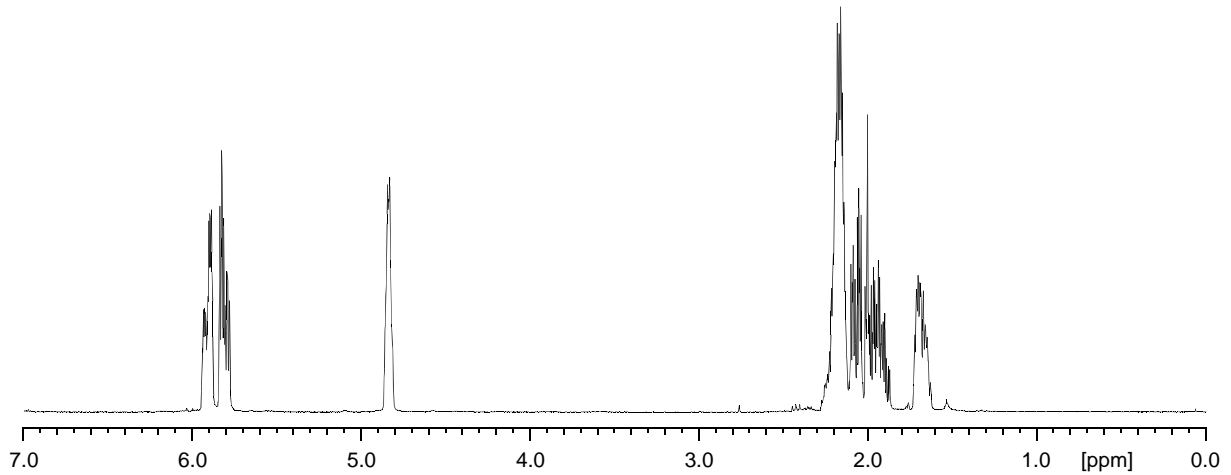
E₁: Filtrerrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).

E₂: Abdestilliertes Lösungsmittelgemisch → Entsorgung (RH).

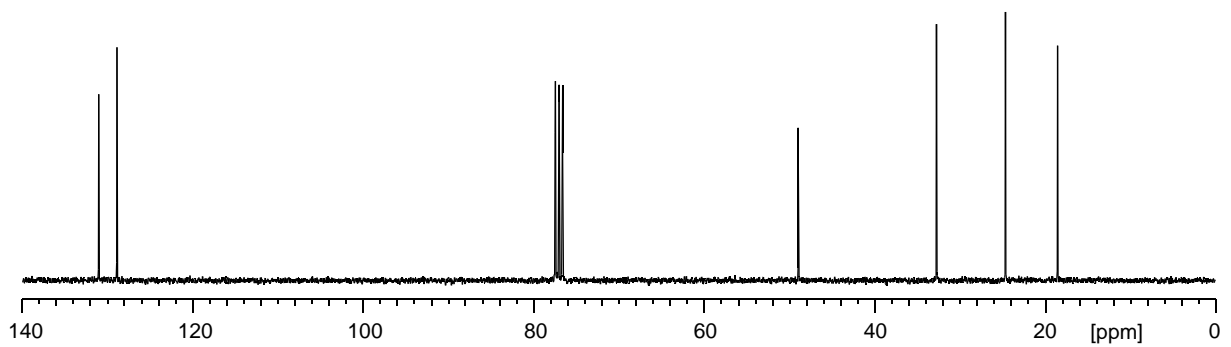
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

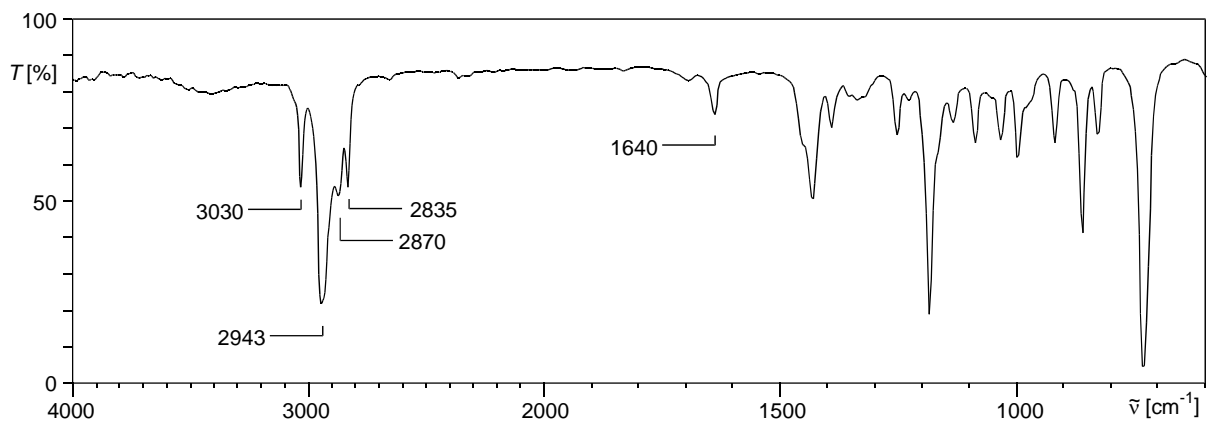
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–1.75 (1 H), 1.84–2.32 (5 H), 4.84 (1 H), 5.81 (1 H), 5.91 (1 H).



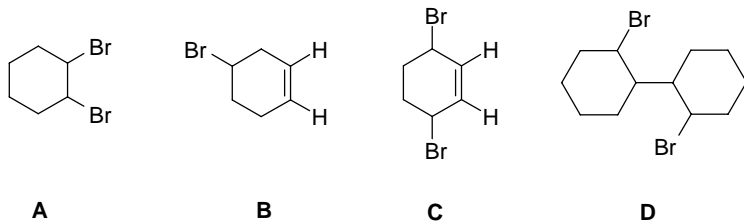
¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **1**: δ = 18.55 (CH₂), 24.67 (CH₂), 32.72 (CH₂), 48.96 (CH), 128.91 (CH), 131.05 (CH).



IR-Spektrum von **1** (Film):



* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A – D** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

N-Bromsuccinimid eignet sich generell zur radikalischen Substitution allylischer und benzyllischer Wasserstoffatome. In letzterem Fall hat sich zur Aktivierung sichtbares Licht am besten bewährt.^[1,2]

- [1] Sh. Futamura, Z.-M. Zong, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 345–348.
- [2] J.G. Traynham, Y.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3590–3594.